

黄河兰州段河岸带沉积物磷的形态分布及释放风险

王若凡, 刘雨欣, 李佩钢, 唐悦, 谢微

(兰州交通大学环境与市政工程学院, 甘肃省黄河水资源重点实验室, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 磷污染作为水系统的重要组成部分, 过度积累会引起水体富营养化, 而河岸带作为连接陆地与水体的过渡区域, 其对于控制磷的流失至关重要。故采用SMT法及Psenner分级提取法研究了黄河兰州段河岸带沉积物中的磷形态及分布特征, 再结合平衡浓度评价法、单因子及生物有效磷污染指数评价法对磷释放风险进行了研究。结果表明: 研究区沉积物总磷平均含量处于较高水平 ($1240.07 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), 其中磷形态以无机磷为主, 而无机磷则以钙磷主要赋存形态。研究区沉积物磷平衡浓度均高于上覆水溶解性活性磷浓度, 这表明沉积物是作为上覆水的“磷源”存在的; 而根据磷的单因子污染指数及生物有效磷污染指数评价结果可知, 尽管该地区总磷污染以重度污染为主, 但区域内生物有效磷污染评价结果显示, 黄河兰州段的磷生态污染状况相对较好。

关键词: 西北地区; 黄河流域; 河岸带; 磷形态; 磷释放风险

磷元素作为水环境富营养化的主要限制性因素, 过度积累会导致水污染发生, 对周围水体造成富营养化^[1]。水体受到的磷污染主要来源沉积物作为河流磷等营养元素的重要储库, 在水陆循环中扮演着极其重要的角色, 它既能吸附上覆水中的磷, 也会向水环境中释放磷, 造成水体的二次污染, 是营养物质的“源”与“汇”^[2]。在西北干旱地区, 水资源的稀缺性尤为突出, 黄河作为该区域的重要水源, 其水环境质量的研究受到了广泛关注。黄河流域的生态环境复杂多变, 研究区域内沉积物中磷的释放受到大量农业污染或污水排放等人为影响引起的外源磷素累积的深远影响, 研究其氮磷等营养元素的分布特征及释放风险对减轻水体营养化等生态风险有重要意义^[3]。

在过去的十几年里, 国内外的研究者们致力于定量研究各种形态的磷, 但研究主要集中于湖泊^[4]、水库^[5]、湿地^[6]等区域的总磷及各形态磷的分布, 针对黄河流域的对比研究较少, 且大都为流域中下游区域^[7-8], 黄河上游作为源区, 对整个流域的营养元素迁移起到很重要的作用, 鉴此加强流域上游的河流沉积物营养元素含量分布研究与生态风险评价对流域水体生态环境的保护是极为关键的。大多

数研究表明, 沉积物中磷的形态和分布特征受多种因素共同作用, 除了受到沉积物中原有磷积累量的影响, 水陆循环和人为活动的影响也尤为重要。杨宏伟等^[9]研究表明, 黄河干流表层沉积物总磷含量较高, 其中生物可利用磷(BAP)含量较低, 这是由于黄河表层沉积物中以钙磷(Ca-P)为主, 生态风险较小, 而根据刘崴等^[10]的研究可知, 沉积物中一部分赋存形态的磷如钙吸附态磷(Ca-P)和残渣态磷(Re-P)会埋藏在沉积物中, 一般来说不会对上覆水体与沉积物间隙水中磷酸盐的富集产生影响^[11-12], 而另一部分磷形态如铁铝结合态磷会在氧含量、pH以及温度发生变化后释放至水体中并具有产生富营养化的风险^[13]。与此同时, 研究人员还对不同形态磷的提取方法进行了大量的发展和优化。许多研究者会根据其研究对象和目的的不同, 选择不同的磷形态作为研究的焦点, 目前, Psenner^[14]的无机磷分级法和Hedley等^[15]的总磷分级方法应用较为广泛。

黄河兰州段地处黄土高原水土保持区, 是西北干旱地区沿黄河的生态环境综合治理区, 但随着兰州城镇化水平提高, 地表水污染负荷日益加重, 河

收稿日期: 2024-06-20; 修订日期: 2024-09-12

基金项目: 国家自然科学基金(51969011); 甘肃省自然科学基金资助项目(23ZDFA002); 校级大学生创新创业训练计划项目专项(1105004)

作者简介: 王若凡(1976-), 女, 博士研究生, 副教授, 主要从事面源污染治理研究。E-mail: wangruofan@mail.lzjtu.cn

2035 - 2044 页

<http://azr.xjegi.com>

岸带生态服务功能不断降低。为落实黄河流域生态保护和高质量发展国家重大战略,深入打好污染防治攻坚战,2022年8月印发的《黄河生态保护治理攻坚战行动方案》中提到要着力维护上游水源涵养功能、加强中游水土流失治理。鉴于甘肃省兰州市为黄河上游重要的水源涵养区,本研究选择黄河上游兰州段的表层沉积物作为研究对象,应用SMT法^[16]测定研究区沉积物总磷(TP)、无机磷(IP)含量,并对其含量及分布进行分析。接着采用Psenner法对黄河兰州段流域沉积物的无机磷进行分级提取^[14],分析其不同形态磷的含量,并通过平衡浓度评价法、单因子污染指数评价法及生物有效磷污染指数评价法探讨了沉积物中磷元素的释放风险,建立更加精准有效的污染评价体系。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

黄河兰州段(36°54'N, 103°40'E)位于黄河流域上游,属于干旱半干旱区,全长152 km,西起西固区,东至榆中县北部(图1)。该地区多年平均降水量一般为200~300 mm,且蒸发量大,春夏连旱的频次较大,重度以上干旱频次达90%,导致黄河兰州段河岸带在冬季和春季总会经历频繁的淹水-落干循环影响^[17],从而造成了河岸带沉积物由于淹没浸泡作用产生的氮磷等营养元素的释放、迁移及转化。近年来,兰州市区受到大量面源污染以及沿河

工业、生活污水排放等外源污染的影响,沉积物中的氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)、磷(PO_4^{3-})和化学需氧量(COD)等含量呈增加趋势^[18],这对黄河上游水环境质量构成威胁。

1.2 采样点的选取及样品预处理

于2021年12月(枯水期)和2022年6月(丰水期),对黄河兰州段进行实地考察,并根据供排水系统、人口活动、采样条件等因素,综合考虑河流污水厂排污口及工农业分布情况,在黄河两岸布设了8个采样点。采样点从兰州市主城区入水口延伸至出水口(图1),其中3#、4#点位为特殊采样点,旨在研究污水厂尾水对沉积物磷释放风险的影响。

采集沉积物样品时,为确保样本的代表性和均匀性,采用梅花取样法选取样方,用铁铲和环刀采集0~10 cm的沉积物样品共40件,并将每个样点的土样混合后装入聚乙烯密封袋中,运回实验室。同时采集上覆水样品用于环境分析,并使用温度计进行温度的测定。

实验室处理时,首先去除土样中的大杂质后,将其阴干并碾磨过100目筛备用;水样经预处理后,进行一系列理化性质测定,首先使用PHSJ-4F型pH计进行pH值的测定,使用JPSJ-605F溶氧仪测定水样溶解氧浓度,随后通过纳氏试剂+紫外分光光度法测定 $\text{NH}_3\text{-N}$,通过酸化法测定 COD_m ,最终对水样中的总磷采用过硫酸钾氧化+钼锑抗分光光度法进行测定和分析。

所有样品检测均严格按照规范进行全过程质量控制,在进行土壤样品分析时,保证每个土样进

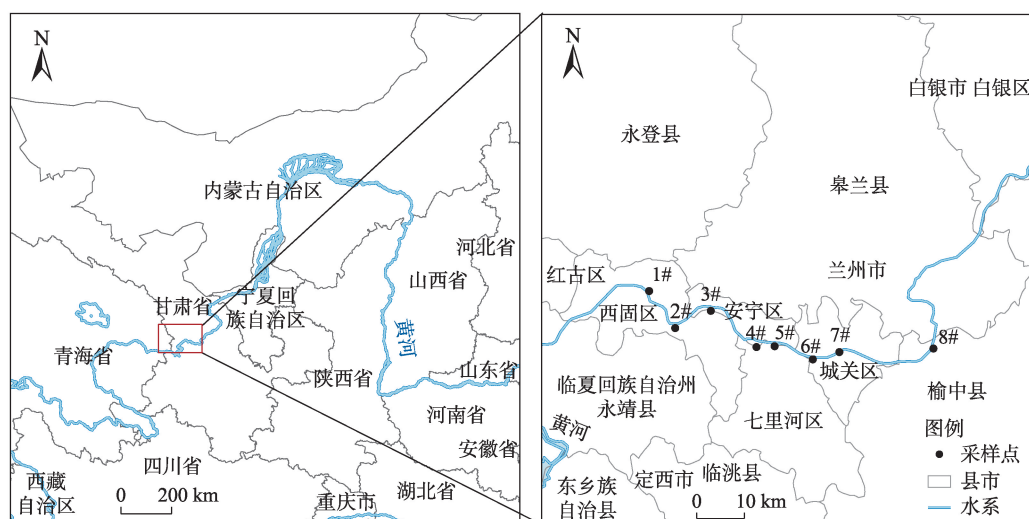


图1 研究区域与采样点位分布图

Fig. 1 Distribution of study area and sampling sites

行3~4次平行试验,以验证结果的一致性,并设置一个空白实验组以识别和消除由环境因素引起的系统误差,此外,实验过程中应严格按照标准操作程序进行实验,避免人为操作错误导致的误差。

1.3 磷形态的测定方法

沉积物中的总磷(TP)、无机磷(IP)使用SMT法进行测定^[16],其中有机磷(OP)由测得的总磷含量与无机磷含量做差得到,具体分析见图2。

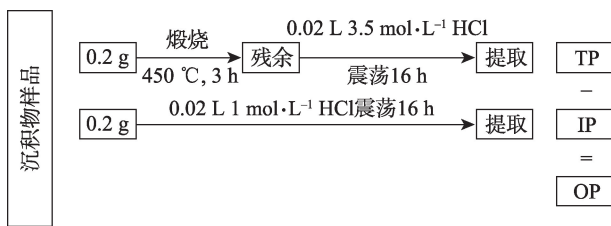


图2 SMT法提取步骤

Fig. 2 Sequenced extraction procedure of SMT

再进一步采用Psenner法将IP进行分级提取^[14],此方法分别用 NH_4Cl 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4/\text{NaHCO}_3$ 、 NaOH 、 HCl ,将IP提取为弱吸附态磷、可还原态磷、金属氧化物结合态磷、钙结合态磷,再将最终的残渣以过硫酸钾消解法提取残渣态磷,具体分析见图3。

实验过程中,使用SHA-C型可调节水域恒温振荡器进行振荡,使用JW-1016型高速离心机进行离心,提取液中的磷含量均使用754型紫外分光光度计采用钼酸铵分光光度法进行测定。

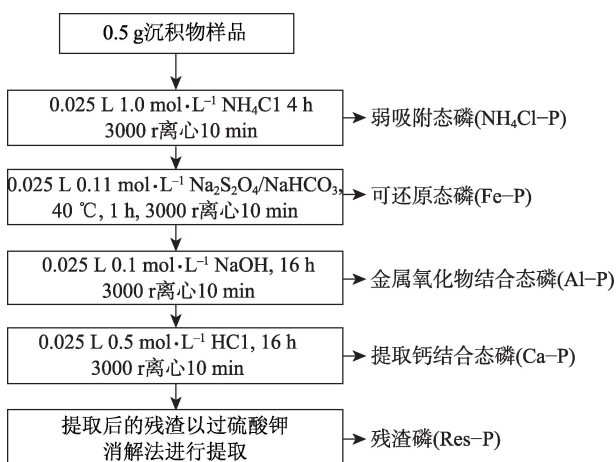


图3 Psenner法磷形态分级提取步骤

Fig. 3 Steps for hierarchical extraction of phosphorus forms by Psenner

1.4 磷释放风险评价方法

1.4.1 平衡浓度评价法 磷平衡浓度(EPC_0)的测定法是基于河岸带沉积物对磷的热力学实验,利用修正的Freundlich等温线模型^[19]进行回归分析,最后测定出吸附平衡时的磷浓度。再通过对比吸附平衡时的磷浓度与上覆水磷浓度,即可判断沉积物是充当“磷汇”还是“磷源”的作用^[20]。

1.4.2 单因子污染指数评价法 目前,国内外尚无统一的标准和方法对沉积物中的氮磷等营养元素进行风险评价,本文选用在河流沉积物中应用较为广泛的单因子污染指数评价法,此方法由加拿大安大略省环境和能源部于1992年制定^[21-22],该方法简明直观,可以初步探究黄河河岸带沉积物中总磷释放风险,其关系式表述为:

$$P_{\text{TP}} = C_{\text{TP}}/C_s \quad (1)$$

式中: P_{TP} 为单项TP的评价指数,当 $P_{\text{TP}} > 1$ 时表明含量超过评价标准; C_{TP} 为评价因子TP的实测值; C_s 为评价因子TP的评价标准值,本文采用加拿大安大略省环境和能源部制定的评价标准中的TP浓度值($600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)^[21]。一般按照指数值 P_{TP} 的大小将评价风险等级结果分为4级,具体如表1所示。

表1 沉积物污染指数评价标准

Tab. 1 Evaluation criterion of pollution index in sediments

风险级别	P_{TP}	污染程度
I	$P_{\text{TP}} < 0.5$	清洁
II	$0.5 \leq P_{\text{TP}} < 1$	轻度污染
III	$1 \leq P_{\text{TP}} < 1.5$	中度污染
IV	$1.5 \leq P_{\text{TP}}$	重度污染

1.4.3 生物有效磷污染指数评价法 目前,大多数对沉积物中磷元素的污染评价中仅考虑了总量的影响^[23-24],而这不足以准确评估其生态风险。故本研究利用刘崴等^[10]修正的生物有效磷污染评价法对研究区域进行评价研究,即采用生物有效磷含量来代替总磷含量进行评价,其通过测量沉积物中能释放进水体并被生物利用的磷含量,用以表征沉积物中磷释放进而造成水体富营养化等的生态安全问题的潜力及风险。公式如下:

$$PK_{\text{BAP}} = C_{\text{BAP}}/C_s \quad (2)$$

式中: PK_{BAP} 为生物有效磷污染评价指数; C_{BAP} 为生物有效磷浓度; C_s 为评价标准值,其评价标准值及

划分标准与单因子污染指数评价法相同。

2 结果与分析

2.1 研究区河岸带上覆水体特征

通过对各个采样点上覆水进行测量可知(表2),水样 TP 浓度为 $0.02\sim0.05\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度为 $0.12\sim0.36\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, COD_{Mn} 浓度为 $1.21\sim2.23\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 值为 $7.32\sim8.44$, 总体呈弱碱性, 溶解氧(DO)浓度为 $8.52\sim11.26\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 呈现弱富氧状态, 各采样点处水体基本理化特征均在正常范围内, 且均达到国家地表水环境质量标准中对Ⅱ类水的规定。

2.2 沉积物样品磷含量与形态分布特征

研究区 TP 含量范围为 $1173.42\sim1393.77\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 平均含量为 $1240.07\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 远远高于白丽丽等^[25]测量的祁连山高寒灌丛植被类土壤的 TP 含量 $660\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 略低于黄河下游郑州市花园口镇河岸带^[26] TP 含量 $1520.67\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。其中枯水期 TP 含量平均值为 $1206.28\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 丰水期平均含量为 $1273.86\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 略高于枯水期, 这可能是由于兰州降水多集中在 6—8 月, 占全年降水量的 50%~70%, 雨后地表径流会携带大量 N、P 在沉积物中大量积累^[27], 从而再次释放进入水体, 使得丰水期 TP 含量高于枯水期。

根据图 4 可知, 研究区域沉积物的 IP 和 OP 平均含量分别占 TP 的 92.07% 和 7.93%, 这说明 IP 为沉积物中磷的主要赋存形式, 平均含量为 $1189.95\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。其中枯水期 IP 含量为 $1138.48\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 丰水期为 $1241.42\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 据图所知, 各点沉积物 IP 含量大多呈现夏秋季节小于冬春季的情况, 这可能是由于丰水期较高的温度提高了微生物活性, 酶和生物活动间接促进了沉积物的矿化作用, 使沉积物中的一部分有机磷向无机磷转化^[28]。

仅依靠沉积物中的 TP 等含量无法准确评估研究区域的磷释放风险。故本研究根据 Psenner 连续提取法^[14]进一步分析黄河兰州段河岸带各形态无机磷的含量及分布。如图 5 所示, 各采样点位均以

Ca-P 为主要赋存形态, 其中弱吸附态磷($\text{NH}_4\text{Cl-P}$)含量范围为 $6.22\sim13.60\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 可还原态磷(Fe-P)含量范围为 $25.15\sim49.49\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 金属氧化物结合态磷(Al-P)含量范围为 $16.85\sim47.35\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 钙吸附态磷(Ca-P)含量范围为 $815.28\sim971.56\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 残渣态磷(Res-P)含量范围为 $112.14\sim149.99\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

其中 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 虽只占 IP 含量的 1.42%~2.30%, 但其极易释放到水体中, 当环境变化使沉积物受到扰动时, 该部分的磷便会快速通过扩散、解吸等作用从沉积物中释放出来进入到水体中去, 是无机磷中最不稳定、生物有效活性最高的组分^[29]。Fe-P 及 Al-P 指的是能与上覆水中的铁铝氧化物及氢氧化物形成结合态的磷形态, 在厌氧环境下, 这些磷形态会转化为可溶性磷, 以满足生物生长的需要, 并通过间隙水进入上覆水体^[17], 是无机磷中具有潜在迁移性及生物有效性的磷形态。而 Ca-P 及 Res-P 虽然作为无机磷中占比最大的组分, 但其也是沉积物中惰性最大的磷组分, 很难被转换成溶解性的磷, 对沉积物和水界面中磷的循环影响较小, 故被认为是生物难以利用的磷形态^[10]。

整体而言, 黄河河岸带沉积物各形态无机磷含量特征表现为: $\text{Ca-P} > \text{Res-P} > \text{Fe-P} > \text{Al-P} > \text{NH}_4\text{Cl-P}$, 其中生物有效磷($\text{BAP} = \text{OP} + \text{NH}_4\text{Cl-P} + \text{Fe-P} + \text{Al-P}$)含量变化范围为 $80.15\sim260.49\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 占 TP 含量均值的 16.7%, 有研究证明^[1], BAP 占 TP 的比值可一定程度上评估沉积物磷的释放风险。

2.3 沉积物中不同赋存形态磷之间的相关性

同时为探究各形态磷之间的关系, 本研究进行了沉积物磷形态及上覆水体特征的相关性分析, 根据图 6a 可知, 研究区域内的 TP、IP 及 Ca-P 之间($P \leq 0.01$)具有极高的相关性, 与本研究分布趋势大体相同, 这说明 Ca-P 与 IP 及 TP 具有同源性, 也证实了沉积物中的 TP 含量主要来源于 IP, 而 IP 含量则主要受到 Ca-P 的影响^[9]; 而根据图 6b 可知, 丰水期相关性分析中, Fe-P 与 Al-P($P \leq 0.01$)呈显著相关, 与 $\text{NH}_4\text{Cl-P}$ 呈相关($P \leq 0.05$), 表明不同形态的磷会在

表2 黄河兰州段上覆水理化性质

Tab. 2 Physicochemical properties of the overlying water of the Lanzhou section of the Yellow River

	TP/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{NH}_3\text{-N}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\text{COD}_{\text{Mn}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH	溶解氧/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	温度/ $^{\circ}\text{C}$
夏季	0.04~0.05	0.12~0.36	1.21~2.23	7.48~8.44	8.52~9.67	9.9~14.6
冬季	0.02~0.04	0.12~0.27	1.32~1.85	7.32~8.12	9.14~11.26	1.0~5.5

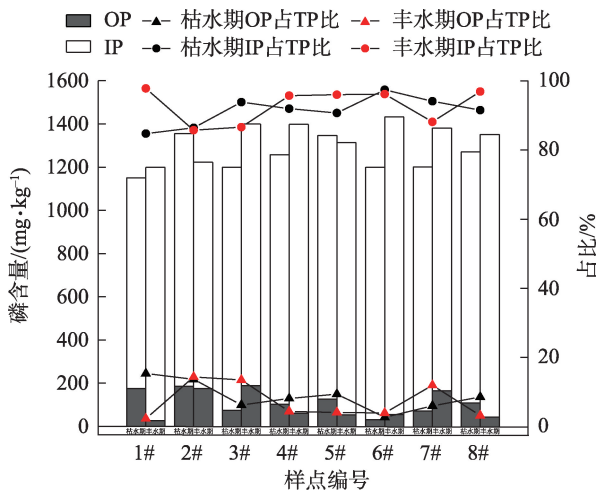


图4 沉积物总磷各形态含量及占比

Fig. 4 Content and proportion of each form of total phosphorus in sediments

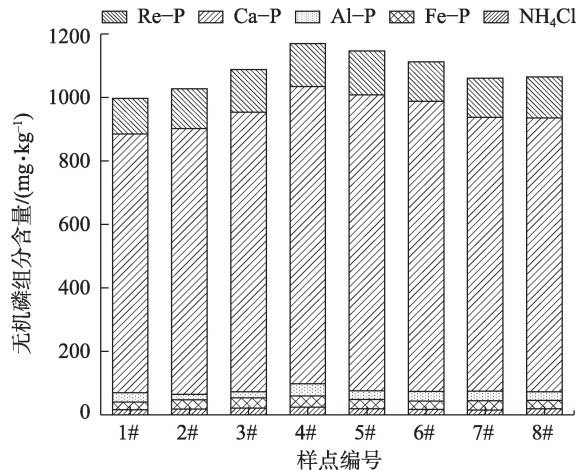


图5 沉积物无机磷各形态含量及占比

Fig. 5 Sediment inorganic phosphorus content and percentage of each form

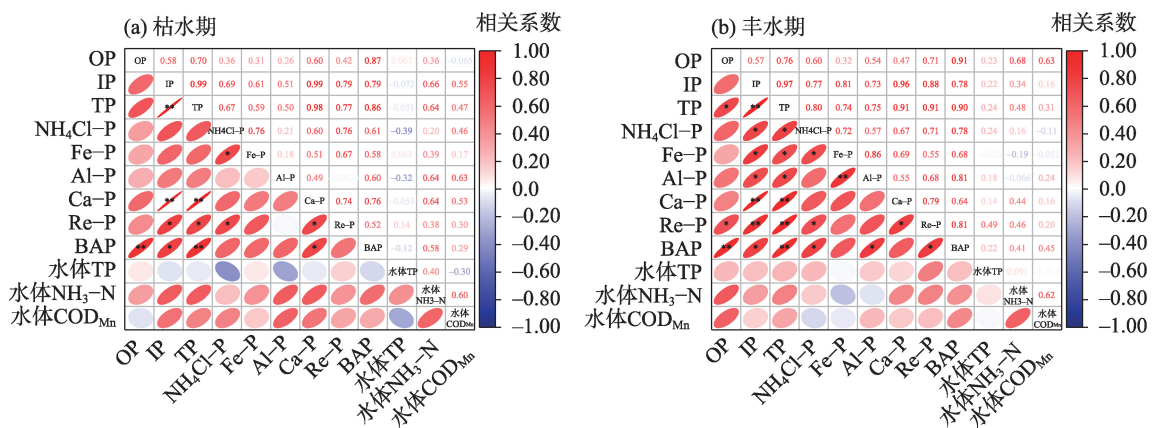
注: *表示 $P \leq 0.05$; **表示 $P \leq 0.01$ 。

图6 沉积物磷形态及上覆水体特征相关性分析

Fig. 6 Correlation analysis of sediment phosphorus patterns and overlying water characteristics

特定的物理化学条件下相互转化^[30]。

2.4 沉积物磷释放与生物有效性评估

2.4.1 吸附平衡指数(EPC_0)测定 EPC_0 是一种体现沉积物磷释放潜力的指标^[31],当 EPC_0 大于测定的上覆水体中磷浓度时,沉积物会释放磷进入上覆水体;相反沉积物会吸附上覆水体中的磷^[32],并且 EPC_0 值越大,沉积物释放潜力越大,故 EPC_0 能较为准确地反映磷池泥水界面的磷吸附-解吸状态。由表3可知,研究区内沉积物 EPC_0 明显高于水样TP浓度($0.02 \sim 0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),这表明黄河兰州段流域沉积物中磷释放风险较大,河流水体与沉积物在磷的交换过程中,存在解吸大于吸附的现象,沉积物作为水体中磷的源^[33]有向河流水体释放磷的趋势。

整体来看,不同采样点处的 EPC_0 值不同,释放强度也有所不同,但值得注意的是两个水期4#点位 EPC_0 明显都升高,说明该点位污水排放造成沉积物中积累磷增多,从而导致 EPC_0 的值变大,有更大的释放潜力。这与汤宁等^[34]对合肥市板桥河的研究一致,其研究区域内各点TP、 EPC_0 等值基本都表现为污水排放口下方更高一些,这也进一步表明,磷的持续积累对沉积物中磷的释放风险具有显著影响。

2.4.2 单因子污染指数评价 据表4可知,研究区内样品的磷单因子污染指数(P_{TP})均 >1.5 ,风险等级均为重度污染,这证明本研究中的全部沉积物样品TP浓度均远高于加拿大环境质量评价标准中安全级别的浓度。其中3#~6#点位位于城市人为活动较为密集处,城镇中各类污水会带来较丰富的含磷颗

表3 等温吸附方程

Tab. 3 Isothermal adsorption equation

样点编号	等温吸附方程		EPC ₀ /(mg·L ⁻¹)	
	枯水期	丰水期	枯水期	丰水期
1#	$Q=24.701C_0-4.3026$	$Q=21.552C_0-3.3226$	0.17	0.15
2#	$Q=27.817C_0-5.0574$	$Q=22.737C_0-6.5012$	0.18	0.28
3#	$Q=26.496C_0-7.8595$	$Q=21.653C_0-2.5250$	0.31	0.12
4#	$Q=29.460C_0-10.920$	$Q=22.742C_0-12.544$	0.37	0.55
5#	$Q=28.545C_0-8.1926$	$Q=23.140C_0-5.0191$	0.29	0.22
6#	$Q=30.729C_0-8.7721$	$Q=20.851C_0-2.4630$	0.29	0.12
7#	$Q=26.947C_0-5.9402$	$Q=18.588C_0-1.6916$	0.22	0.09
8#	$Q=26.377C_0-6.7415$	$Q=20.680C_0-2.0075$	0.26	0.10

注:Q表示吸附量,C₀表示水体中PO₄³⁻浓度。

表4 单因子污染指数(P_{TP})及生物有效指数(PK_{TP})风险等级分类

Tab. 4 Classification of risk level by the single factor pollution index(P_{TP}) and bioavailable index(PK_{TP})

样点编号	P _{TP}		风险等级	PK _{TP}		风险等级
	枯水期	丰水期		枯水期	丰水期	
1#	1.87	2.02	重度污染	0.33	0.33	清洁
2#	1.90	2.07	重度污染	0.30	0.33	清洁
3#	2.02	2.10	重度污染	0.33	0.34	清洁
4#	2.17	2.32	重度污染	0.38	0.47	清洁
5#	2.15	2.16	重度污染	0.37	0.37	清洁
6#	2.06	2.21	重度污染	0.33	0.36	清洁
7#	1.95	2.08	重度污染	0.31	0.36	清洁
8#	1.96	2.03	重度污染	0.30	0.32	清洁

颗粒物,使磷素大量于此积累,导致这些样品的磷单因子污染指数大于其他地区。而根据加拿大安大略省环境和能源部制定的环境质量评价标准^[21],沉积物TP含量达到2000 mg·kg⁻¹时会引起生态毒性效应,而从图4可以看出,研究区内沉积物TP含量都未超过2000 mg·kg⁻¹,即研究区内水系不会发生中毒效应。

2.4.3 生物有效指数评价法 生物有效磷指的是释放至水体中并能被生物利用的磷形态^[35]。一般认为,无机磷形态中NH₄Cl-P、Fe-P、Al-P会在受到不同扰动的影响下释放至上覆水体中,从而被生物所利用。与此同时,OP通过微生物矿化作用也可分解为生物可利用的磷形态^[36]。因此,本研究将NH₄Cl-P、Fe-P、Al-P以及OP之和作为BAP进行计算,并根据其与加拿大安大略省环境和能源部制定的标准值,来评估沉积物释放的磷可被生物利用的风险水平。

结果表明,研究区域内沉积物生物有效磷指数(PK_{TP})结果如表4所示,指数介于0.30~0.47,污染

程度均为清洁,与单因子污染指数相比,生物有效磷风险等级大幅减小,且水系内沉积物磷污染空间变化波动较小。其中4#点位丰水期生物有效磷指数最高,达到0.47,考虑其可能与污水厂持续排水导致磷元素过度积累有关,同时丰水期降雨量大且地形坡度较大,水土流失导致面源污染或植物凋零物等随雨水冲刷进入水系。从整体上来看,丰水期生物有效磷指数高于枯水期,推测是由于丰水期随着环境温度升高,水力扰动加剧,河岸沉积物的生物可利用性磷的释放风险升高,刘培怡^[37]对黄河上游内蒙古段的研究也得出了相似的结论。而栗文豪等^[38]对乌鲁木齐周边河岸带的研究中指出生物有效磷(BAP)的平均含量为134.92 mg·kg⁻¹,生物有效磷指数为0.23,与本研究结论相似,进一步说明黄河中上游沉积物生物有效态磷含量较低,不易产生富营养化。

在研究区内,BAP中的有机磷含量占比高达60.89%,且从图4可以看出,BAP与OP之间呈显著

相关($P \leq 0.01$),这表明研究区内OP对磷释放风险具有重要影响。沉积物中OP含量受pH值影响较大,但该区域内河岸带属于石灰性土壤,整体呈弱碱性^[14]。由于碱性条件不利于沉积物中有机磷的释放^[39],可以推断黄河兰州段沉积物对OP的释放促进作用较小,并不会显著增加富营养化的程度。

生物有效磷污染评价相较于单因子污染评价指标来说是一种综合指数,更全面地考虑了磷不同赋存形态中的有效组分含量^[40],能够更为准确地反映研究区沉积物磷的综合生态风险。根据本文对黄河兰州段河岸带沉积物的生物有效磷污染评价结果,虽研究区的总磷污染以重度污染为主,但生态污染状况相对较好。然而,随着人类活动的影响加剧,研究区域内的磷释放风险问题仍需引起重视,并值得持续关注。

3 结论与讨论

采用SMT法及Psenner磷形态分级提取法探究黄河兰州段沉积物中的磷形态及分布特征,并在此基础上结合多种评价方法对研究区磷释放风险进行了研究,得出以下主要结论:

(1) 研究区河岸带沉积物的TP含量较高,达到 $1240.07 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,各采样点样品均达到重度污染程度。

(2) 研究区域内磷形态以无机磷为主,而无机磷则以Ca-P为主要赋存形态,其他磷形态的相对含量大小顺序为:Res-P>Fe-P>Al-P>NH₄Cl-P。

(3) TP与IP、Ca-P($P \leq 0.01$)均有极高的相关性,这证实了沉积物中的TP含量主要来源于IP,而IP含量则主要受到Ca-P的影响;且Fe-P与Al-P($P \leq 0.01$)呈显著相关,与NH₄Cl-P呈相关($P \leq 0.05$),表明不同形态的磷会在特定的物理化学条件下相互转化

研究区沉积物磷平衡浓度(EPC₀)均高于上覆水溶解性活性磷浓度,这表明沉积物是作为上覆水的“磷源”存在的;而根据磷的单因子污染指数及生物有效磷污染指数评价结果可知,尽管黄河兰州段沉积物总磷污染以重度污染为主,但磷生态污染状况相对较好。但本研究主要探究的为自然条件下的沉积物释放风险,未对影响因素研究进行进一步研究,在后期研究中,除了加强污染物的控制与治理,还可以基于本文的理论基础,建立更加精准有效的污染评价体系,更加全面地探究不同影响条件下沉积物的磷释放风险,制定相关防治措施,这对

开展黄河流域生态质量监测与评估工作具有重要的理论指导意义。

参考文献(References):

- [1] 李清雪, 靳慧慧, 赵海萍, 等. 向家坝库区沉积物磷形态分布及释放风险[J]. 环境科学学报, 2022, 42(9): 182–190. [Li Qingxue, Jin Huihui, Zhao Haiping, et al. Distribution characteristics of sediments phosphorus species of Xiangjiaba Reservoir and release risk[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(9): 182–190.]
- [2] 何宜颖, 陈建耀, 高磊, 等. 惠州白盆珠水库沉积物营养元素时空变化特征及源解析[J]. 生态环境学报, 2020, 29(7): 1419–1426. [He Yiyang, Chen Jianyao, Gao Lei, et al. Spatial and temporal variations of sediment nutrients and relevant sources identification in Baipenzhu Reservoir, Guangdong Province[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2020, 29(7): 1419–1426.]
- [3] 韩谓, 潘保柱, 陈越, 等. 黄河水环境特征与氮磷负荷时空分布[J]. 环境科学, 2021, 42(12): 5786–5795. [Han Xu, Pan Baozhu, Chen Yue, et al. Characteristics of water environment and spatial-temporal distribution of nitrogen and phosphorus load in the Yellow River[J]. Environmental Science, 2021, 42(12): 5786–5795.]
- [4] 李煜. 漳河上游流域沉积物磷形态分布特征及其生态风险评价[D]. 保定: 河北工程大学, 2022. [Li Yu. Distribution Characteristics of Phosphorus Forms and Its Ecological Risk Assessment in Sediments in the Zhanghe River Upstream[D]. Baoding: Hebei University of Engineering, 2022.]
- [5] 孙猛, 包宇飞, 王雨春, 等. 澜沧江梯级水库沉积物磷形态特征及释放风险[J]. 中国环境科学, 2023, 43(7): 3634–3643. [Sun Meng, Bao Yufei, Wang Yuchun, et al. Characteristics of phosphorus fractions distribution and release risk of sediment in the cascade reservoirs in the middle and lower reaches of Lancang River[J]. China Environment Science, 2023, 43(7): 3634–3643.]
- [6] 辛星. 干湿交替作用下鄱阳湖湿地土壤氮磷变化特征模拟研究[D]. 开封: 河南大学, 2018. [Xin Xing. Influence of Drying-rewetting on Nitrogen and Phosphorus in Wetland Soil of Lake Poyang: A Simulation Study[D]. Kaifeng: Henan University, 2018.]
- [7] 王晓丽, 包华影, 郭博书. 黄河上中游沉积物理化特征及磷赋存形态研究[J]. 环境科学, 2009, 30(3): 720–725. [Wang Xiaoli, Bao Huaying, Guo Boshu. Physical chemical characteristics and phosphorus speciation of the sediments in the upper and middle reaches of the Yellow River[J]. Environmental Science, 2009, 30(3): 720–725.]
- [8] 郭晨辉, 刘利军, 孙晓杰, 等. 黄河甘宁蒙段表层沉积物中磷的释放风险评估[J]. 环境污染与防治, 2021, 43(4): 486–491. [Guo Chenhui, Liu Lijun, Sun Xiaojie, et al. Risk assessment of phosphorus release from surface sediments in the Gansu, Ningxia and Inner Mongolia sections of the Yellow River[J]. Environmental Pollution & Control, 2021, 43(4): 486–491.]
- [9] 杨宏伟, 杨小红, 韩明梅. 黄河表层沉积物中磷形态分布与释放

- 风险[J]. 环境化学, 2016, 35(2): 403–410. [Yang Hongwei, Yang Xiaohong, Han Mingmei. Distribution of phosphorus species and their release risks in the surface sediments from different reaches along Yellow River[J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(2): 403–410.]
- [10] 刘崑, 胡俊栋, 范晨子, 等. 云南安宁磷矿区水系沉积物磷赋存形态及分布特征[J]. 岩矿测试, 2024, 43(1): 177–188. [Liu Wei, Hu Jundong, Fan Chenzi, et al. Chemical forms and distribution characteristics of phosphorus in the sediments of the Anning phosphate mining area, Yunan Province[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(1): 177–188.]
- [11] 金晓丹, 吴昊, 陈志明, 等. 长江河口水库沉积物磷形态、吸附和释放特性[J]. 环境科学, 2015, 36(2): 448–456. [Jin Xiaodan, Wu Hao, Chen Zhiming, et al. Phosphorus fractions, sorption characteristics and its release in the sediments of Yangtze Estuary Reservoir, China[J]. Environmental Science, 2015, 36(2): 448–456.]
- [12] 宋媛媛, 冯慕华, 苏争光, 等. 抚仙湖不同来源沉积物磷形态垂向分布特征[J]. 环境科学学报, 2013, 33(9): 2579–2589. [Song Yuanyuan, Feng Muhua, Su Zhengguang, et al. Vertical distribution of chemical speciation of phosphorus in sediments from different sources of Fuxian Lake[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(9): 2579–2589.]
- [13] Tu L, Jarosch K A, Schneider T, et al. Phosphorus fractions in sediments and their relevance for historical lake eutrophication in the Ponte Tresa basin(Lake Lugano, Switzerland) since 1959[J]. The Science of the Total Environment, 2019, 685(1): 806–817.
- [14] Psenner R. Fractionation of phosphorus in suspended matter and sediment[J]. Arch Hydrobiol Beih, 1988, 30: 98–110.
- [15] Hedley M J, Stewart J W B, Chauhan B S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus fractions induced by cultivation practices and by laboratory incubations[J]. Soil Science Society of America Journal, 1982, 46(5): 970.
- [16] 朱梦圆, 朱广伟, 钱君龙, 等. SMT法插标分析沉积物中磷的地球化学形态[J]. 中国环境科学, 2012, 32(8): 1502–1507. [Zhu Mengyuan, Zhu Guangwei, Qian Junlong, et al. SMT method for geochemical phosphorus fraction analysis in sediment by reference material inserting[J]. China Environment Science, 2012, 32(8): 1502–1507.]
- [17] 袁征, 张志高, 闫瑾, 等. 1960—2020年黄河流域不同等级降水时空特征[J]. 干旱区研究, 2024, 41(8): 1259–1271. [Yuan Zheng, Zhang Zhigao, Yan Jin, et al. Spatiotemporal characteristics of different grades of precipitation in Yellow River Basin from 1960 to 2020[J]. Arid Zone Research, 2024, 41(8): 1259–1271.]
- [18] 马淑平. 黄河兰州段流域水环境科学问题调查及综合治理[J]. 水上安全, 2023(9): 145–147. [Ma Shuping. Investigation of scientific problems and comprehensive management of water environment in the watershed of Lanzhou section of the Yellow River[J]. Maritime Safety, 2023(9): 145–147.]
- [19] Long Y C, Hu X J, Jiang J, et al. Phosphorus sorption-Desorption behaviors in the sediments cultured with *Hydrilla verticillata* and *Scripus triqueter* as revealed by phosphorus fraction and dissolved organic matter[J]. Chemosphere, 2021, 271: 129549.
- [20] Zhu Guangrui, Yang Ying. Variation laws and release characteristics of phosphorus on surface sediment of Dongting Lake[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(13): 12342–12351.
- [21] Ye Hongmeng, Yand Hao, Han Nian, et al. Risk assessment based on nitrogen and phosphorus forms in watershed sediments: A case study of the upper reaches of the Minjiang watershed[J]. Sustainability, 2019, 11(20): 5565–5585.
- [22] 叶宏萌, 袁旭音, 李国平, 等. 闽北建溪流域表层沉积物营养元素分布特征及生态风险评价[J]. 环境化学, 2018, 37(11): 2481–2488. [Ye Hongmeng, Yuan Xuyin, Li Guoping, et al. Distribution and ecological risk assessment of nutrient elements in surface sediments of Jianxi Watershed in northern Fujian[J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(11): 2481–2488.]
- [23] 陈珏, 支鸣强, 朱德龙, 等. 太湖底泥营营养物及重金属污染分布特征及风险评估[J/OL]. 中国环境科学, 1–9, 2024–08–13. [Chen Jue, Zhi Mingqiang, Zhu Delong, et al. Distribution characteristics and risk assessment of nutrient and heavy metal pollution in sediment in Taihu Lake[J/OL]. China Environmental Science, 1–9, 2024–08–13.]
- [24] 李乾岗, 田颖, 刘玲, 等. 水体中沉积物氮和磷的释放机制及其影响因素研究进展[J]. 湿地科学, 2022, 20(1): 94–103. [Li Qiangang, Tian Ying, Liu Ling, et al. Research progress on release mechanisms of nitrogen and phosphorus of sediments in water bodies and their influencing factors[J]. Wetland Science, 2022, 20(1): 94–103.]
- [25] 白丽丽, 王文颖, 德却拉姆, 等. 祁连山典型植被土壤碳、氮、磷含量及生态化学计量特征的垂直变化[J]. 干旱区研究, 2024, 41(3): 444–455. [Bai Lili, Wang Wenying, Dequelamu, et al. Elevational variations in ecological soil C, N, and P stoichiometry among five typical vegetation types in the Qilian Mountains[J]. Arid Zone Research, 2024, 41(3): 444–455.]
- [26] Barik S K, Bramha S, Bastia T K, et al. Distribution of geochemical fractions of phosphorus and its ecological risk in sediment cores of a largest brackish water lake, South Asia[J]. International Journal of Sediment Research, 2019b, 34(3): 251–261.]
- [27] 邹凯波, 张玉虎, 刘晓伟, 等. 气候变化下乌伦古河流域农业面源污染负荷响应[J]. 干旱区研究, 2022, 39(2): 625–637. [Zou Kaibo, Zhang Yuhu, Liu Xiaowei, et al. Response of agricultural nonpoint source pollution load in the Ulungur River Basin under climate change[J]. Arid Zone Research, 2022, 39(2): 625–637.]
- [28] 李乐, 王圣瑞, 焦立新, 等. 滇池柱状沉积物磷形态垂向变化及

- 对释放的贡献[J]. 环境科学, 2016, 37(9): 3384–3393. [Li Le, Wang Shengrui, Jiao Lixin, et al. Vertical variation of phosphorus forms in Lake Dianchi and contribution to release[J]. Environmental Science, 2016, 37(9): 3384–3393.]
- [29] 宋琳, 陈超, 冯晓玉, 等. 升钟湖夏季水和沉积物中磷形态分布特征[J]. 长江科学院院报, 2022, 39(10): 45–53. [Song Lin, Chen Chao, Feng Xiaoyu, et al. Distribution characteristics of phosphorus forms in water and sediment of Shengzhong Lake in Summer [J]. Journal of Changjiang River Scientific Research Institute, 2022, 39(10): 45–53.]
- [30] 向速林, 楚明航, 刘丽贞, 等. 鄱阳湖流域赣江(南昌段)沉积物磷赋存形态特征及释放风险分析[J]. 湖泊科学, 2024, 36(4): 1121–1130. [Xiang Sulin, Chu Minghang, Liu Lizhen, et al. Characteristics and release risk of phosphorus fractions in sediments of Nanchang section of Ganjiang River, Lake Poyang Basin[J]. Journal of Lake Sciences, 2024, 36(4): 1121–1130.]
- [31] 黄威, 靳郑海, 涂成琪, 等. 城市河网区河流沉积物磷形态分布特征及释放贡献[J]. 环境科学学报, 2022, 42(12): 171–185. [Huang Wei, Jin Zhenghai, Tu Chengqi, et al. Distribution characteristics and release risk of phosphorus forms in a urban river network region[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(12): 171–185.]
- [32] 蒋娟, 龙云川, 姚小琴, 等. 贵州草海沉积物磷形态分布及释放风险分析[J]. 环境科学学报, 2022, 42(7): 347–358. [Jiang Juan, Long Yunchuan, Yao Xiaoqin, et al. Fraction distribution and release risk analysis of phosphorus in sediments from Caohai, Guizhou[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(7): 347–358.]
- [33] 吴虎彬, 李荣富, 吴永明, 等. 干湿交替对湖泊沉积物中磷的形态及释放速率影响[J]. 人民长江, 2024, 55(2): 57–64, 76. [Wu Hubin, Li Rongfu, Wu Yongming, et al. Effects of dry-Wet alternations on form and release rate of phosphorus in lake sediments[J]. Yangtze River, 2024, 55(2): 57–64, 76.]
- [34] 汤宁, 李如忠, 王聿庆, 等. 污水厂尾水受纳河段沉积物磷形态及释放风险效应[J]. 环境科学, 2020, 41(2): 801–808. [Tang Ning, Li Ruzhong, Wang Yuqing, et al. Phosphorus forms and release risk of sediments in urban sewage treatment plant effluent and receiving stream reach[J]. Environmental Science, 2020, 41(2): 801–808.]
- [35] 王敬富, 陈敬安, 杨海全, 等. 贵州红枫湖沉积物磷的生物有效性研究[J]. 地球与环境, 2016, 44(4): 437–440. [Wang Jingfu, Chen Jingan, Yang Haiquan, et al. Bioavailable phosphorus in sediments from lake Hongfeng, Southwestern China[J]. Earth and Environment, 2016, 44(4): 437–440.]
- [36] 张万年, 杨子, 严玉鹏, 等. 土壤有机磷的矿化及其调控研究进展[J/OL]. 土壤学报, 1–13, [2024–08–14]. [Zhang Wannian, Yang Zi, Yan Yupeng, et al. Research progress on soil organic phosphorus mineralization and its regulation[J]. Acta Pedologica Sinica, 1–13, [2024–08–14].]
- [37] 刘培怡. 黄河上游沉积物中磷形态分布及其对磷的吸附特征研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古师范大学, 2011. [Liu Peiyi. Distributions of Phosphorus Forms and Adsorption Characteristics of Phosphorus in Sediments from the Upper Reaches of the Yellow River [D]. Hohhot: Inner Mongolia Normal University, 2011.]
- [38] 粟文豪, 朱新萍, 王灵, 等. 乌鲁木齐及周边区域河道沉积物氮磷赋存形态特征及污染评价[J]. 生态与农村环境学报, 2023, 39(12): 1547–1558. [Su Wenhao, Zhu Xinping, Wang Ling, et al. Characteristics and pollution assessment of nitrogen and phosphorus fractions in river sediments in urumqi and surrounding areas [J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2023, 39(12): 1547–1558.]
- [39] 陈洁, 许海, 詹旭, 等. 湖泊沉积物–水界面磷的迁移转化机制与定量研究方法[J]. 湖泊科学, 2019, 31(4): 907–918. [Chen Jie, Xu Hai, Zhan Xu, et al. Mechanisms and research methods of phosphorus migration and transformation across sediment-water interface[J]. Journal of Lake Sciences, 2019, 31(4): 907–918.]
- [40] 高春梅, 张中发, 张硕. 海州湾秋季沉积物磷的形态分布及生物有效性[J]. 中国环境科学, 2018, 38(4): 1499–1509. [Gao Chunmei, Zhang Zhongfa, Zhang Shuo. Speciation and bio-availability of phosphorus in sediments (autumn) of Haizhou bay[J]. China Environmental Science, 2018, 38(4): 1499–1509.]

Phosphorous distribution patterns and release risks in the riparian zone sediments of the Lanzhou section of the Yellow River

WANG Ruofan, LIU Yuxin, LI Peigang, TANG Yue, XIE Wei

(Gansu Key Laboratory of Yellow River Water Resources, College of Environmental and Municipal Engineering,
Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, Gansu, China)

Abstract: Phosphorus pollution is a significant concern in aquatic systems, as excessive accumulation can lead to eutrophication. The riparian zone, a vital transitional area between land and water, is crucial for mitigating phosphorous loss. Therefore, in this study, we investigated the forms and distribution characteristics of phosphorus in the sediments of the riparian zone along the Yellow River in Lanzhou using the SMT method and the Psenner classification extraction method. Additionally, we assessed the risk of phosphorus release using the balance concentration assessment method, single-factor analysis, and the bioavailable phosphorus pollution index. The results indicate that the average total phosphorus content in the sediments of the study area is relatively high, measuring $1240.07 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, with inorganic phosphorus as the dominant form, primarily calcium phosphorus. The phosphorus balance concentration in the sediments exceeds that of dissolved reactive phosphorus in the overlying water, indicating that the sediments act as a “phosphorus source” for the overlying water. Furthermore, evaluations of the single-factor pollution index and the bioavailable phosphorus pollution index reveal that while total phosphorus pollution in the area is primarily classified as heavy, the ecological pollution status of phosphorus in the Lanzhou section of the Yellow River is relatively good.

Keywords: Northwest China; the Yellow River Basin; riparian zone; phosphorus forms; phosphorus release risk